



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 870 531 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
14.10.1998 Patentblatt 1998/42

(51) Int. Cl.⁶: **B01D 53/94**, B01J 23/02,
B01J 23/58, B01J 23/78,
B01J 23/63

(21) Anmeldenummer: 98104977.8

(22) Anmeldetag: 19.03.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 09.04.1997 DE 19714536

(71) Anmelder:
Degussa Aktiengesellschaft
60311 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder:
• Lindner, Dieter, Dr.
63457 Hanau (DE)
• Mussmann, Lothar, Dr.
63067 Offenbach (DE)
• van Yperen, Renee, Dr.
3632 XC Loenen a/d Vecht (NL)
• Kreuzer, Thomas, Dr.
61184 Karben (DE)
• Lox, Egbert, Dr.
63457 Hanau (DE)

(54) **Autoabgaskatalysator**

(57) Die Erfindung betrifft einen einschichtigen, nur Palladium enthaltenden, Dreiwegkatalysator mit hoher Aktivität und Temperaturbeständigkeit. Der Katalysator enthält neben feinteiligem, stabilisiertem Aluminiumoxid, mindestens ein feinteiliges Cer/Zirkon-Mischoxid und gegebenenfalls feinteiliges Nickeloxid sowie hochdisperse Anteile an Ceroxid, Zirkonoxid und Bariumoxid. Das Palladium ist im gesamten Katalysator weitgehend gleichmäßig verteilt.

EP 0 870 531 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Autoabgaskatalysator, welcher auf einem inerten Tragkörper eine einschichtige, katalytisch aktive Beschichtung aus hochoberflächigen Trägeroxiden aufweist, wobei die Beschichtung als einziges katalytisch aktives Edelmetall Palladium enthält.

Verbrennungskraftmaschinen emittieren als wesentliche Schadstoffe mit dem Abgas Kohlenmonoxid CO, unverbrannte Kohlenwasserstoffe HC und Stickoxide NO_x, die durch moderne Abgasreinigungskatalysatoren zu einem hohen Prozentsatz in die unschädlichen Komponenten Wasser, Kohlendioxid und Stickstoff umgesetzt werden. Die Umsetzung erfolgt im wesentlichen bei stöchiometrischen Bedingungen, das heißt, der im Abgas enthaltene Sauerstoff wird mit Hilfe einer sogenannten Lambda-Sonde so eingeregelt, daß die Oxidation von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen sowie die Reduktion der Stickoxide zu Stickstoff nahezu quantitativ erfolgen kann. Die hierfür entwickelten Katalysatoren werden als Dreiwegkatalysatoren bezeichnet.

Stöchiometrische Bedingungen liegen bei Luftzahlen λ von 1 vor. Bei der Luftzahl λ handelt es sich um das auf stöchiometrische Bedingungen normierte Luft/Kraftstoffverhältnis. Das Luft/Kraftstoffverhältnis gibt an, wieviel Kilogramm Luft für die vollständige Verbrennung von einem Kilogramm Treibstoff benötigt werden. Bei üblichen Ottomotor-Kraftstoffen liegt das stöchiometrische Luft/Kraftstoffverhältnis bei einem Wert von 14,6. Das Motorabgas weist je nach Last und Drehzahl mehr oder weniger starke periodische Schwankungen der Luftzahl auf. Zur besseren Umsetzung der oxidierbaren Schadstoffkomponenten unter diesen Bedingungen werden Sauerstoffspeicherkomponenten wie zum Beispiel Ceroxid eingesetzt, die Sauerstoff binden, wenn er im Überschuß vorhanden ist und ihn für die oxidative Umsetzung wieder abgeben, wenn der Sauerstoff im Abgas im Unterschuß vorliegt.

Die zukünftigen Abgasgrenzwerte für Verbrennungskraftmaschinen fordern eine immer stärkere Verminderung der Schadstoffemissionen über normierte Fahrzyklen. Beim heutigen Stand der Abgasreinigung werden die noch verbliebenen Schadstoffemissionen während des Kaltstarts verursacht. Eine wesentlich verbesserte Schadstoffumsetzung über einen ganzen Fahrzyklus ist daher nur noch durch Verminderung der Kaltstartemissionen möglich. Dies kann zum Beispiel durch einen Katalysator mit einer möglichst niedrigen Anspringtemperatur für die Schadstoffumsetzungen und/oder durch Platzierung des Katalysators dicht hinter dem Abgasauslaß des Motors erreicht werden, um die Aufheizzeit bis zum Erreichen der Betriebstemperatur des Katalysators zu vermindern.

Bei motornahem Einbau des Katalysators wird er während des Dauerbetriebs des Motors und während Vollast mit Abgastemperaturen von bis zu 1100°C belastet. Für dieses Einsatzgebiet werden also temperaturbeständige und langzeitstabile Katalysatoren benötigt.

Die vorliegende Erfindung befaßt sich mit Katalysatorbeschichtungen auf inerten, monolithischen Trägern, gewöhnlich Wabenkörpern mit Parallelen Strömungskanälen für das Abgas. Die Anzahl der Strömungskanäle pro Querschnittsfläche wird als Zelldichte bezeichnet. Je nach Anwendungserfordernis kommen inerte Träger mit Zelldichten zwischen 10 und 250 cm⁻² zum Einsatz. Es kann sich dabei um extrudierte, keramische Träger aus Cordierit, Mullit oder ähnlichen, temperaturbeständigen Materialien handeln. Alternativ werden Wabenkörper aus Stahlfolien verwendet.

Die katalytische Beschichtung enthält als katalytisch aktive Komponenten zumeist mehrere Edelmetalle der Platingruppe des periodischen Systems der Elemente, die in hochdispenser Form auf der spezifischen Oberfläche von hochoberflächigen Trägermaterialien abgeschieden sind. Die Beschichtung enthält darüber hinaus noch weitere Komponenten wie Sauerstoffspeichermaterialien, Promotoren und Stabilisatoren. Die Beschichtung wird unter Verwendung einer wäßrigen Beschichtungsdispersion, welche die verschiedenen Komponenten des Katalysators enthält, durch bekannte Beschichtungsverfahren auf die Innenwände der Strömungskanäle aufgebracht.

Die inerten monolithischen Träger werden im Rahmen dieser Erfindung auch als Tragkörper bezeichnet, um sie besser von den hochoberflächigen Trägermaterialien für die katalytisch aktiven Komponenten unterscheiden zu können. Als hochoberflächig gelten Materialien, deren spezifische Oberfläche, auch BET-Oberfläche (gemessen nach DIN 66132), wenigstens 10 m²/g beträgt. Sogenannte aktive Aluminiumoxide erfüllen diese Bedingung. Es handelt sich dabei um feinteilige Aluminiumoxide, welche die Kristallstrukturen der sogenannten Übergangsphasen des Aluminiumoxids aufweisen. Hierzu gehören chi-, delta-, gamma-, kappa-, theta- und eta-Aluminiumoxid.

Die Komponenten des Katalysators können in verschiedener Form der Beschichtungsdispersion zugefügt werden:

a) als „feinteilige Feststoffe“

Hierunter werden pulverförmige Materialien mit Korngrößen zwischen 1 und etwa 50 µm verstanden. In der englischsprachigen Literatur werden hierfür die Ausdrücke „bulk material“ oder „particulate material“ verwendet.

b) als „kolloidale Feststoffe“

Sie weisen Teilchengrößen von weniger als 1 µm auf. Die teilchenförmige Struktur der feinteiligen und der kolloidalen Feststoffe bleibt auch in der fertigen Katalysatorbeschichtung erhalten.

c) in Form löslicher „Vorläuferverbindungen“

Die Vorläuferverbindungen werden erst durch eine abschließende Kalzinierung und gegebenenfalls Reduktion in

die eigentlichen Komponenten des Katalysators überführt und liegen dann in hochdisperser Form vor.

Die katalytisch aktiven Metalle der Platingruppe oder Stabilisatoren wie Lanthanoxid und Bariumoxid werden bevorzugt als lösliche Vorläuferverbindungen in die Beschichtungsdispersion oder erst nachträglich in die Beschichtung durch Imprägnieren eingebracht. Nach einer abschließenden Kalzinierung liegen diese Materialien in hochdisperser Form (Kristallitgrößen im allgemeinen kleiner als 5-10 nm) auf der spezifischen Oberfläche der hochoberflächigen, feinteiligen Komponenten des Katalysators vor. Sie werden im Rahmen dieser Erfindung daher auch als „hochdisperse Materialien“ bezeichnet.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, einen für das obige Einsatzgebiet geeigneten Katalysator zu entwickeln, der ausschließlich mit Palladium als katalytisch aktiver Edelmetallkomponente arbeitet. Palladium zeichnet sich gegenüber Platin durch einen geringeren Preis aus, was für die Wirtschaftlichkeit des Katalysators von Bedeutung ist. Darüber hinaus ist bekannt, daß Palladium ein sehr effektiver Katalysator für die Oxidation von unverbrannten Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Paraffinen und Aromaten, ist. Es übertrifft, bezogen auf die gleiche Masse, die Wirkung von Platin.

Die US 4,624,940 beschreibt einen Dreiwegkatalysator in Form einer Beschichtung auf einem monolithischen Tragkörper, welcher nur Palladium als katalytisch aktive Komponente enthält und welcher seine katalytische Aktivität auch noch nach Alterung bei Temperaturen über 1000°C beibehält. Die Beschichtung enthält wenigstens drei verschiedene, feinteilige Stoffe: thermisch stabiles Aluminiumoxid als Trägermaterial für ein Metall der Platingruppe, weitere Metalloxide als Promotoren, welche frei von Metallen der Platingruppe sind, sowie inertes, thermisch stabiles Füllmaterial. Das Trägermaterial ist mit Lanthan, Barium und Silizium stabilisiert. Das zur Stabilisierung verwendete Lanthanoxid kann bis zu 10 Gew.-% Praseodymoxid enthalten. Als Promotoren werden Ceroxid, Zirkonoxid oder Mischungen hiervon verwendet. Als Füllmaterial kommen feinteiliges Cordierit, Mullit, Magnesium-Aluminiumtitanat und Mischungen davon zum Einsatz. Bevorzugt wird als Metall der Platingruppe Palladium eingesetzt. Gemäß der US 4,624,940 ist darauf zu achten, daß Palladium nicht auf den ceroxidhaltigen Promotoren abgeschieden wird, da dies sowohl die Effektivität des Palladiums als auch des Promotors verschlechtern würde.

Die US 5,057,483 beschreibt eine Katalysatorzusammensetzung, welche aus zwei diskreten Schichten auf einem monolithischen Tragkörper besteht. Die erste Schicht enthält ein stabilisiertes Aluminiumoxid als Trägermaterial für Platin sowie feinteiliges Ceroxid. Die erste Schicht kann außerdem feinteiliges Eisenoxid und Nickeloxid zur Unterdrückung der Emission von Schwefelwasserstoff enthalten sowie über die ganze Schicht verteiltes, hochdisperses Bariumoxid und Zirkonoxid als thermische Stabilisatoren. Die zweite Schicht enthält ein co-gefälltes Cer/Zirkon-Mischoxid, auf dem Rhodium abgeschieden ist sowie ein aktiviertes Aluminiumoxid als Trägermaterial für Platin. Das co-gefällte Cer/Zirkon-Mischoxid enthält bevorzugt 2 bis 30 Gew.-% Ceroxid.

Die US 4,294,726 beschreibt eine einschichtige Katalysatorzusammensetzung auf einem inerten Tragkörper, welche als katalytisch aktive Komponenten Platin, Rhodium und Unedelmetalle aufweist, die auf einem aktiven Aluminiumoxid abgeschieden sind. Das aktive Aluminiumoxid enthält Ceroxid, Zirkonoxid und Eisenoxid. Der Katalysator wird erhalten durch Imprägnieren des aktiven Aluminiumoxids mit einer wäßrigen Lösung von Cer-, Zirkon- und Eisensalzen. Nach Kalzinieren des so behandelten Aluminiumoxids wird es ein weiteres Mal mit einer wäßrigen Lösung von Platin- und Rhodiumsalzen imprägniert.

Die US 4,965,243 beschreibt ebenfalls einen einschichtigen, temperaturstabilen Dreiweg-Katalysator auf einem monolithischen Tragkörper, welcher erhalten wird durch Beschichten des Tragkörpers mit einer Beschichtungsdispersion, welche ein Metall der Platingruppe, aktives Aluminiumoxid, Ceroxid, eine Bariumverbindung und eine Zirkonverbindung enthält.

Die WO 95/00235 beschreibt einen zweischichtigen Katalysator auf einem inerten Tragkörper, der als katalytisch aktive Komponente nur Palladium enthält. Die erste Schicht enthält ein erstes Trägermaterial und wenigstens eine erste Palladiumkomponente sowie eine erste Sauerstoffspeicherkomponente, welche in innigem Kontakt mit der Palladiumkomponente steht. Die zweite Schicht enthält ein zweites Trägermaterial und wenigstens eine zweite Palladiumkomponente. Als erstes Trägermaterial wird ein aktives γ -Aluminiumoxid verwendet, auf dem Palladium durch Imprägnieren mit einer wäßrigen Palladiumnitratlösung abgeschieden wird. Das so erhaltene Aluminiumoxid wird mit einer kolloidalen Dispersion von Ceroxid (Teilchengröße etwa 10 nm), Cernitratkristallen, Lanthannitratkristallen, Bariumacetatkristallen, einer Zirkonacetatlösung, einem Cer/Zirkon-Mischoxidpulver und einem Nickeloxidpulver zu einer Beschichtungsdispersion für die erste Schicht verarbeitet. Für die zweite Schicht wird eine Beschichtungsdispersion angefertigt, die wie für die erste Schicht mit Palladium beschichtetes Aluminiumoxid sowie Lanthannitratkristalle, Neodymnitratkristalle, Zirkonnitratkristalle und Strontiumnitratkristalle enthält. Nach jeder Beschichtung wird der Tragkörper bei 450°C kalzinert, um die Vorläuferverbindungen der verschiedenen Beschichtungskomponenten in die entsprechenden Oxide zu überführen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen nur Palladium enthaltenden Katalysator anzugeben, welcher besonders kostengünstig hergestellt werden kann und neben guten Umsetzungsgraden für Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und Stickoxide eine ausgezeichnete Temperatur- und Alterungsbeständigkeit aufweist.

Diese Aufgabe wird durch einen Autoabgaskatalysator gelöst, welcher auf einem Tragkörper eine einschichtige, katalytische Beschichtung aus den folgenden Komponenten enthält:

- a) feinteiliges, stabilisiertes, aktives Aluminiumoxid,
- b) mindestens eine feinteilige Sauerstoff speichernde Komponente,
- c) gegebenenfalls feinteiliges Nickeloxid,
- d) sowie zusätzliches, hochdisperses Ceroxid, Zirkonoxid und Bariumoxid und
- e) als einziges katalytisch aktives Edelmetall Palladium, welches mit allen Komponenten der Beschichtung in engem Kontakt steht.

Bevorzugt wird für den Katalysator mit Lanthan stabilisiertes, γ -Aluminiumoxid mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als 100 m²/g verwendet. Zur Stabilisierung sind 2 bis 4 Gew.-% Lanthanoxid, welches zum Beispiel in bekannter Weise durch Imprägnieren in das Aluminiumoxid eingebracht werden kann, ausreichend.

Als Sauerstoff speichernde Komponente wird bevorzugt ein Cer/Zirkon-Mischoxid verwendet, welches zum Beispiel durch Co-Präzipitation, wie in der EP 0605274 A1 beschrieben, gewonnen werden kann. Bevorzugt enthält das Material bezogen auf sein Gesamtgewicht 15 bis 35 Gew.-% Zirkonoxid. Bei Anteilen von Zirkonoxid unter 15 Gew.-% ist die Alterungsbeständigkeit des Materials nicht mehr ausreichend. Wegen seines hohen Ceroxidgehaltes weist dieses Material eine hervorragende Sauerstoffspeicherefähigkeit auf.

Sind bei der Anwendung des Katalysators sehr hohe Temperaturen bis 1100°C zu erwarten, so empfiehlt es sich, das genannte Mischoxid durch ein zirkonreicheres Cer/Zirkon-Mischoxid mit 70 bis 90 Gew.-% Zirkonoxid ganz oder teilweise zu ersetzen. Wegen seines hohen Zirkonoxidgehaltes ist dieses Material besonders temperaturbeständig, besitzt jedoch im Frischzustand eine geringere Sauerstoffspeicherefähigkeit.

Alternativ hierzu kann auch ein Material eingesetzt werden, welches Ceroxid in hochdisperser Form auf feinteiligem Zirkonoxid aufweist. Das hochdisperse Ceroxid kann durch Imprägnieren und anschließendes Kalzinieren auf dem Zirkonoxid fixiert werden. Dieses Material besitzt auch schon bei einem Gehalt an Ceroxid von nur 10 bis 30 Gew.-% eine ausreichende Sauerstoffspeicherkapazität. Besonders vorteilhaft sind auch hochdisperse Mischungen von Ceroxid und Praseodymoxid auf Zirkonoxid, wobei bezogen auf Ceroxid 1 bis 20 Gew.-% Praseodymoxid vorliegen.

Eine weitere feinteilige Sauerstoffspeicherkomponente, welche sich durch eine besonders gute Alterungsstabilität auszeichnet, wird durch Imprägnieren des oben angeführten cerreichen Cer/Zirkon-Mischoxids mit 1 bis 10 Gew.-% Praseodymoxid, bezogen auf das Gesamtgewicht der fertigen Komponente erhalten.

Bevorzugt wird im Katalysator ein Massenverhältnis zwischen aktivem Aluminiumoxid, den Sauerstoff speichernden Komponenten sowie dem zusätzlichen, hochdispersen Ceroxid, Zirkonoxid, Bariumoxid und dem feinteiligen Nickeloxid von

100 : 20-100 : 15-40 : 20-40 : 10-30 : 0-10

eingestellt.

Optimale Anspringtemperaturen und Aktivitäten des Katalysators werden erzielt, wenn die Beschichtungsmenge des Katalysators auf dem Tragkörper zwischen 50 und 600 g/l Tragkörpervolumen beträgt und die Palladiumkonzentration zwischen 1 und 15, bevorzugt bei 2 bis 5 g/l Tragkörpervolumen, liegt.

Die tatsächlich verwendete Beschichtungsmenge auf dem Tragkörper hängt von den Anforderungen an Schadstoffumsatz und Langzeitstabilität, sowie von der Zelldichte der Wabenkörper ab. Bevorzugt werden mittlere Schichtdicken von etwa 30 bis 50 µm auf den Kanalwänden angestrebt. Je nach Zelldichte liegt die hierfür benötigte Beschichtungsmenge bei 50 bis 600 g/l Tragkörpervolumen, wobei der obere Wert für Tragkörper mit Zelldichten von 250 cm⁻² angewendet wird. Je größer die Beschichtungsmenge auf einem vorgegebenen Tragkörper ist, um so größer ist die Gefahr, daß der Abgasgegendruck infolge verengter Strömungskanäle übermäßig ansteigt und damit die Leistung des Motors vermindert. Dieser Effekt begrenzt die sinnvoll aufzubringende Beschichtungsmenge auf einen maximalen Wert.

Zur Herstellung des Katalysators wird eine wäßrige Beschichtungsdispersion angefertigt, indem das aktive Aluminiumoxid, die Sauerstoff speichernden Komponenten und gegebenenfalls das Nickeloxid in Pulverform in Wasser unter Zugabe von löslichen Ceroxid-, Zirkonoxid- und Bariumoxidvorstufen dispergiert werden. Mit dieser Beschichtungsdispersion werden die Innenwände der Strömungskanäle eines wabenförmigen Tragkörpers aus Keramik oder Metall zum Beispiel durch Tauchen beschichtet. Bei Tragkörpern aus Metallfolienbändern können die Folien auch schon vor der Formung des Tragkörpers auf die Bänder aufgebracht werden.

Nach Trocknen und Kalzinieren der Beschichtung wird das Palladium auf allen Komponenten der Beschichtung in hochdisperser Form durch Tauchen des Tragkörpers in eine wäßrige Imprägnierlösung aus löslichen Vorstufen des Palladiums abgeschieden.

Alternativ zu dieser Vorgehensweise besteht auch die Möglichkeit zunächst ein alle Komponenten des Katalysators enthaltendes Beschichtungspulver anzufertigen. Hierzu wird eine wäßrige Dispersion aus pulverförmigem Aluminiumoxid, den Sauerstoff speichernden Komponenten und gegebenenfalls Nickeloxid sowie aus löslichen Ceroxid-,

Zirkonoxid- und Bariumoxidvorstufen angefertigt. Die Dispersion wird entwässert, getrocknet und kalziniert. Das so erhaltene Beschichtungspulver wird unter Zusatz einer Palladiumvorstufe redispersiert und auf die Innenwände des Tragkörpers mit bekannten Verfahren aufgebracht. Die so erhaltene Beschichtung wird anschließend getrocknet und kalziniert. Die Kalzinierung kann optional in einem Wasserstoff enthaltenden Gasstrom (zum Beispiel Formiergas aus 5 Vol.-% Wasserstoff, Rest Stickstoff) zur Reduktion des Palladiums vorgenommen werden.

Die beiden alternativen Herstellverfahren für den Katalysator gewährleisten durch die Art der Einbringung des Palladiums den geforderten engen Kontakt des Palladiums mit allen anderen Komponenten des Katalysators.

Als lösliche Vorstufen von Ceroxid, Zirkonoxid und Bariumoxid eignen sich Nitrate, Ammoniumnitrate, Chloride, Oxalate, Acetate, Citrate, Formiate, Propionate, Thiocyanate und Oxichloride von Cer, Zirkon und Barium. Bevorzugt werden Nitrate und Acetate eingesetzt. Als Vorstufen des Palladiums eignen sich verschiedene Palladiumsalze. Bevorzugt wird auch hier Palladiumnitrat verwendet.

Die bei der Herstellung des Katalysators zur Anwendung kommenden Trocknungsschritte sind unkritisch. Sie können an Luft im Temperaturbereich zwischen 100 und 180°C für die Dauer von 0,25 bis 2 Stunden durchgeführt werden. Die Kalzinierung erfolgt bevorzugt bei Temperaturen zwischen 300 und 800°C für die Dauer von 0,5 bis 3 Stunden.

Zur Homogenisierung der Beschichtungsdispersion wird diese gewöhnlich in einer Kugelmühle vermahlen, bis eine mittlere Korngröße d_{50} der verwendeten feinteiligen Materialien von 1 bis 5, bevorzugt 3 bis 5 μm , erreicht ist (Unter d_{50} wird derjenige Korndurchmesser verstanden, der größer oder gleich dem Durchmesser von 50 Gew.-% des Materials ist.). Zur Verbesserung der Abgasverwirbelung in den Strömungskämen kann der Beschichtungsdispersion nach der Homogenisierung, wie in der US 5,496,788 beschrieben, ein grobteiliges aber hochoberflächiges Material zugefügt werden. Hierdurch wird die Oberfläche der fertigen Beschichtung aufgeraut und eine Verwirbelung des Abgases und damit eine Verbesserung des Stoffaustausches zwischen Abgas und Katalysatorbeschichtung bewirkt.

Je nach Konsistenz der Beschichtungsdispersion kann die notwendige Beschichtungsmenge zum Beispiel durch ein- oder mehrmaliges Tauchen auf den Tragkörper aufgezogen werden. Bevorzugt wird die Feststoffkonzentration und Viskosität der Beschichtungsdispersion so eingestellt, daß die gewünschte Beschichtungsmenge in einem einmaligen Beschichtungsvorgang aufgebracht werden kann. Dies ist zum Beispiel bei einem Feststoffgehalt der Beschichtungsdispersion von 30 bis 70 Gew.-% und Dichten von 1,4 bis 1,8 Kg/dm^3 der Fall.

Für die zur weiteren Erläuterung der Erfindung angefertigten Katalysatoren der untenstehenden Beispiele und Vergleichsbeispiele wurden Rohstoffe mit folgenden Eigenschaften verwendet:

La/Al₂O₃: γ -Aluminiumoxid, stabilisiert mit 2 bis 4 Gew.-% Lanthan, berechnet als Lanthanoxid;
BET-Oberfläche: 140 m^2/g ;
anfängliche Korngröße: $d_{50} \approx 15 \mu\text{m}$;

γ -Al₂O₃: reines gamma-Aluminiumoxid;
BET-Oberfläche: 140 m^2/g ;
anfängliche Korngröße: $d_{50} \approx 15 \mu\text{m}$;

CeO₂/ZrO₂ (70/30): co-gefälltes Cer/Zirkon-Mischoxid;
Gehalt an Zirkonoxid: 30 Gew.-%;
BET-Oberfläche: 60 m^2/g ;
anfängliche Korngröße: $d_{50} \approx 30 \mu\text{m}$;

CeO₂/ZrO₂ (20/80): co-gefälltes Cer/Zirkon-Mischoxid;
Gehalt an Zirkonoxid: 80 Gew.-%;
BET-Oberfläche: 80 m^2/g ;
anfängliche Korngröße: $d_{50} \approx 2 \mu\text{m}$;

CeO₂/ZrO₂/Pr₆O₁₁: hochdisperses Pr₆O₁₁ auf Cer/Zirkon-Mischoxid mit 67 Gew.-% Ceroxid, 28 Gew.-% Zirkonoxid und 5 Gew.-% Praseodymoxid;
BET-Oberfläche: 60 m^2/g ;
anfängliche Korngröße: $d_{50} \approx 17 \mu\text{m}$;

Ce(C₂H₃O₂)₃: Ceracetat

ZrO(C₂H₃O₂)₂: Zirkonylacetat

Ba(C₂H₃O₂)₂: Bariumacetat

EP 0 870 531 A1

NiO: Nickeloxid;
BET-Oberfläche: 20 m²/g;
anfängliche Korngröße: d₅₀ ≈ 14 µm;

- 5 **Tragkörper:** Wabenkörper aus Cordierit mit 62 Kanälen pro Quadratzentimeter Querschnittsfläche;
Abmessungen: 3,8 cm Durchmesser; 15,2 cm Länge

Beispiel 1:

- 10 Zur Beschichtung des Tragkörpers wurde eine Beschichtungsdispersion angesetzt, welche pro 1000 g stabilisiertes Aluminiumoxid 300 g Cer/Zirkon-Mischoxid, 300 g Ceroxid als Ceracetat, 300 g Zirkonoxid als Zirkonacetat, 200 g Bariumoxid als Bariumacetat und 43 g Nickeloxid enthielt. Die fertige Beschichtungsdispersion wies einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% auf.

- 15 Der Tragkörper wurde durch einmaliges Tauchen in diese Beschichtungsdispersion beschichtet, bei 120°C 0,5 h lang an Luft getrocknet und für die Dauer von 4 h bei 500°C an Luft kalziniert. Danach wurde die Beschichtung durch Tauchen des Tragkörpers in eine wäßrige Lösung von Palladiumnitrat imprägniert, erneut getrocknet und kalziniert. Nach dem Trocknen und Kalzinieren wies der Tragkörper eine Beschichtungskonzentration von ca. 218 g/l auf, die sich wie folgt zusammensetzte:

Stoff	Konzentration [g/l]
La/Al ₂ O ₃	100
CeO ₂ /ZrO ₂ 70/30	30
CeO ₂ ex Acetat	30
ZrO ₂ ex Acetat	30
BaO ex Acetat	20
NiO	4,3
Pd ex Nitrat	3,9
Summe	218,2

Vergleichsbeispiel 1:

- 40 Es wurde ein Vergleichskatalysator mit derselben chemischen Zusammensetzung wie von Beispiel 1 angefertigt. Im Unterschied zu Beispiel 1 wurde das Palladium jedoch vor Anfertigen der Beschichtungsdispersion auf dem Aluminiumoxid vorfixiert. Hierzu wurden 1000 g des Aluminiumoxids nach der Methode der Porenvolumenimprägnierung mit einer wäßrigen Lösung von Palladiumnitrat behandelt, welche 39 g Palladium enthielt. Hierdurch wurde die gesamte Menge des Palladiums auf dem Aluminiumoxid fixiert.

Vergleichsbeispiel 2:

- 45 Es wurde ein weiterer Vergleichskatalysator mit der chemischen Zusammensetzung des Katalysators von Beispiel 1 angefertigt. Im Unterschied zu Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 wurde das Palladium hälftig auf dem Cer/Zirkon-Mischoxid und auf dem Aluminiumoxid vorfixiert.

Anwendungsbeispiel 1:

- 50 Die Umsetzungsraten der Katalysatoren nach Beispiel 1, Vergleichsbeispiel 1 und Vergleichsbeispiel 2 für die Schadstoffe CO, HC und NO_x wurden nach Alterung an einem 1,8 l Ottomotor überprüft. Die Alterung erfolgte bei einer 55 Betttemperatur (Temperatur des Katalysators) von 1000°C für die Dauer von 40 Stunden. Die Umsetzungsraten wurden an einem Motorprüfstand bei einer Betttemperatur von 400 °C und unterschiedlichen Luftzahlen λ vermessen. Zur Simulation realer Bedingungen wurde die Luftzahl mit einer Frequenz von 1 Hz und Amplituden von ±0,5 A/F (Air/Fuel-Verhältnis) und ±1,0 A/F moduliert. Die Raumgeschwindigkeit betrug bei diesen Messungen etwa 50000 h⁻¹.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 aufgelistet. Die in den Tabellen wiedergegebenen Meßwerte sind Mittelwerte aus mindestens zwei Messungen.

Tabelle 1: Motortest der Katalysatoren von Beispiel 1 (B1), Vergleichsbeispiel 1 (VB1) und Vergleichsbeispiel 2 (VB2) nach Motoralterung bei 1000°C für die Dauer von 40 Stunden; Abgastemperatur 400°C; Abgasmodulation: 1,0 Hz \pm 0,5 A/F (Air/Fuel-Verhältnis)

Beispiel	$\lambda = 0,993$			$\lambda = 0,996$			$\lambda = 0,999$			$\lambda = 1,002$			$\lambda = 1,006$		
	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %
B1	58,8	89,6	72,9	62,5	90,2	66,6	63,4	90,5	63,2	65,4	90,6	57,7	67,9	90,5	55,9
VB1	44,7	87,9	62,4	47,7	88,5	57,6	50,2	88,4	56,4	51,8	88,8	53,8	54,0	88,7	52,3
VB2	27,5	77,9	44,9	29,8	78,8	41,7	31,5	78,6	41,4	32,2	79,8	39,9	32,8	80,3	39,7

Tabelle 2: Motortest der Katalysatoren von Beispiel 1 (B1) und Vergleichsbeispiel 1 (VB1) und Vergleichsbeispiel 2 (VB2) nach Motoralterung bei 1000°C für die Dauer von 40 Stunden; Abgastemperatur 400°C; Abgasmodulation: 1,0 Hz \pm 1,0 A/F (Air/Fuel-Verhältnis)

Beispiel	$\lambda = 0,993$			$\lambda = 0,996$			$\lambda = 0,999$			$\lambda = 1,002$			$\lambda = 1,006$		
	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %
B1	63,1	88,4	77,3	68,4	88,5	77,3	85,3	91,3	73,9	91,7	91,4	62,8	93,7	91,4	57,7
VB1	61,9	88,5	74,5	67,0	88,6	71,7	75,7	89,6	67,0	81,6	89,7	60,0	86,3	90,1	55,4
VB2	36,7	66,3	34,8	36,2	67,1	36,1	52,3	81,8	46,1	57,7	83,7	44,9	63,9	85,7	43,4

Beispiel 2:

Es wurde ein weiterer Katalysator gemäß der Erfindung hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 1 wurde das Palladium jedoch nicht durch Imprägnieren in die Beschichtung eingebracht, sondern das Palladiumnitrat wurde schon der Beschichtungsdispersion zugegeben. Die chemische Zusammensetzung des Katalysators war mit der von Beispiel 1 identisch.

Vergleichsbeispiel 3:

Es wurde ein Tragkörper mit einem zweischichtigen Katalysator gemäß Beispiel 1 aus der WO 95/00235 beschichtet. Die Beschichtungsdispersionen wurden exakt nach den Angaben in der WO-Schrift angefertigt. Die einzelnen Präparationsschritte sind deshalb in dieser Schrift nachlesbar. Die fertige Beschichtung hatte folgende Zusammensetzung:

1. Schicht		2. Schicht	
Stoff	[g/l]	Stoff	[g/l]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + Pd	43 1,94	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + Pd	43 1,94
CeO ₂ kolloidal	18,4	ZrO ₂ Nitrat ex	6,1
CeO ₂ ex Nitrat	30,7	La ₂ O ₃ Nitrat ex	6,1
CeO ₂ /ZrO ₂ 20/80	30,7	Nd ₂ O ₃ Nitrat ex	6,1
ZrO ₂ ex Acetat	8,6	SrO Nitrat ex	6,1
La ₂ O ₃ ex Nitrat	6,1		
BaO ex Acetat	3,7		
NiO	4,3		
Summe	147,44	Summe	69,34

Anwendungsbeispiel 2:

Die Umsetzungsraten der Katalysatoren nach Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel 3 wurden wie in Anwendungsbeispiel 1 nach Alterung vermessen. In Abweichung von Anwendungsbeispiel 1 wurden die Messungen bei einer Abgastemperatur von 450°C vorgenommen. Die Meßergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 aufgelistet. Sie zeigen, daß mit dem erfindungsgemäßen Katalysator die Aufgabe der Erfindung, einen einschichtigen Katalysator mit einfachem Schichtaufbau anzugeben, welcher gleiche oder bessere Leistungsdaten als konventionelle Katalysatoren liefert, voll verwirklicht wird.

Beispiel 3:

Die Herstellung des Katalysators von Beispiel 2 wurde wiederholt.

Beispiel 4:

Es wurde ein weiterer, erfindungsgemäßer Katalysator mit etwas geänderten Verhältnissen der Komponenten der Beschichtungsdispersion zueinander analog zu Beispiel 2 hergestellt. Statt des Cer/Zirkon-Mischoxids wurde das mit Praseodymoxyd durch Imprägnierung modifizierte Cer/Zirkon - Mischoxid verwendet. Die Zusammensetzung der fertigen Beschichtung ist der folgenden Aufstellung zu entnehmen:

Stoff	Konzentration [g/l]
La/Al ₂ O ₃	100
CeO ₂ /ZrO ₂ /Pr ₆ O ₁₁ 67/28/5	45
CeO ₂ ex Acetat	20
ZrO ₂ ex Acetat	25
BaO ex Acetat	20
NiO	4,3
Pd ex Nitrat	3,9
Summe	218,2

Anwendungsbeispiel 3:

Mit den beiden Katalysatoren der Beispiele 3 und 4 wurden nach Alterung dieselben Untersuchungen wie mit den anderen Katalysatoren durchgeführt. Die Meßergebnisse sind in den Tabellen 5 und 6 aufgelistet. In Abweichung von den vorhergehenden Beispielen wurden die Katalysatoren einer schärferen Alterung unterworfen, um die positiven Einflüsse des mit Praseodymoxid modifizierten Cer/Zirkon-Mischoxids auf die Alterungsstabilität des Katalysators aufzuzeigen. Die verschärfte Alterung wurde an einem 2,0 l Ottomotor bei einer Abgastemperatur von 1050°C für die Dauer von 40 Stunden vorgenommen. Die Raumgeschwindigkeit bei der Messung der Umsatzraten betrug wieder 50.000 h⁻¹.

Tabelle 3: Motortest der Katalysatoren von Beispiel 2 (B2) und Vergleichsbeispiel 3 (VB3)
nach Motoralterung bei 1000°C für die Dauer von 40 Stunden;
Abgastemperatur 450°C; Abgasmodulation: 1,0 Hz \pm 0,5 A/F (Air/Fuel-Verhältnis)

Bei- spiel	$\lambda = 0,993$			$\lambda = 0,996$			$\lambda = 0,999$			$\lambda = 1,002$			$\lambda = 1,006$		
	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %
B2	52,2	90,4	78,3	69,6	92,4	82,6	87,1	94,3	86,2	97,6	94,7	76,2	98,7	93,9	59,3
VB3	55,9	90,5	80,8	66,5	91,3	79,5	78,1	91,7	76,8	89,8	92,4	69,9	95,6	92,1	57,5

Tabelle 4: Motortest der Katalysatoren von Beispiel 2 (B2) und Vergleichsbeispiel 3 (VB3)
nach Motoralterung bei 1000°C für die Dauer von 40 Stunden;
Abgastemperatur 450°C; Abgasmodulation: 1,0 Hz \pm 1,0 A/F (Air/Fuel-Verhältnis)

Bei- spiel	$\lambda = 0,993$			$\lambda = 0,996$			$\lambda = 0,999$			$\lambda = 1,002$			$\lambda = 1,006$		
	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %
B2	72,9	94,5	94,4	73,6	94,1	81,6	77,0	94,2	74,7	80,5	94,2	69,9	83,0	94,08	66,0
VB3	52,1	90,1	66,2	54,0	90,2	62,0	56,1	90,7	60,8	60,2	90,9	58,6	63,6	90,9	57,4

Tabelle 5: Motortest der Katalysatoren von Beispiel 3 (B3) und Beispiel 4 (B4)

nach verschärfter Motoralterung bei 1050°C für die Dauer von 40 Stunden;

Abgastemperatur 450°C; Abgasmodulation: 1,0 Hz \pm 0,5 A/F (Air/Fuel-Verhältnis)

Bei- spiel	$\lambda = 0,993$			$\lambda = 0,996$			$\lambda = 0,999$			$\lambda = 1,002$			$\lambda = 1,006$		
	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %
B3	59,8	89,4	70,6	77,3	91,3	75,4	91,2	92,1	62,5	95,0	91,7	51,1	95,8	92,0	45,9
B4	64,2	90,6	78,5	83,8	93,6	80,9	97,7	94,2	63,2	98,1	93,2	55,1	98,3	93,3	48,2

Tabelle 6: Motortest der Katalysatoren von Beispiel 3 (B3) und Beispiel 4 (VB4)

nach verschärfter Motoralterung bei 1050°C für die Dauer von 40 Stunden;

Abgastemperatur 450°C; Abgasmodulation: 1,0 Hz \pm 1,0 A/F (Air/Fuel-V-Verhältnis)

Bei- spiel	$\lambda = 0,993$			$\lambda = 0,996$			$\lambda = 0,999$			$\lambda = 1,002$			$\lambda = 1,006$		
	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %	CO %	HC %	NO _x %
B3	53,7	90,6	56,4	55,5	90,7	54,6	57,0	90,6	53,1	63,5	90,9	49,1	66,8	91,3	46,5
B4	71,5	93,7	73,1	76,9	94,0	70,2	79,2	93,9	67,9	82,8	93,9	63,2	85,5	94,1	57,2

Beispiel 5:

Es wurde ein weiterer Katalysator wie in Beispiel 4 hergestellt. 20 g des $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ wurden jedoch durch 70 g des zirkonreichen Cer/Zirkon-Mischoxids mit einem Gehalt an Zirkon von 80 Gew.% ersetzt. Hierdurch blieb der Gehalt des Katalysators an CeO_2 nahezu gleich wie in Beispiel 4. Die Herkunft von CeO_2 verteilte sich jetzt auf $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Pr}_6\text{O}_{11}$, $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ (20/80) und hochdisperses Ceroxid. Die Zusammensetzung der fertigen Beschichtung ist der folgenden Aufstellung zu entnehmen:

Stoff	Konzentration [g/l]
$\text{La}/\text{Al}_2\text{O}_3$	100
$\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 67/28/5	25
$\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 20/80	70
CeO_2 ex Acetat	20
ZrO_2 ex Acetat	25
BaO ex Acetat	20
NiO	4,3
Pd ex Nitrat	3,9
Summe	268,2

Anwendungsbeispiel 4

Jeweils ein Exemplar eines Katalysators von Beispiel 4 und Beispiel 5 wurden wie in Anwendungsbeispiel 3 einer verschärften Alterung bei 1050°C für die Dauer von 40 Stunden unterzogen. Die Messung der Umsetzungsraten der Katalysatoren wurde bei verdoppelter Raumgeschwindigkeit von 100000 h^{-1} vorgenommen.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 7 und 8 aufgelistet.

Tabelle 7: Motortest der Katalysatoren von Beispiel 4 (B4) und Beispiel 5 (B5)
nach verschärfter Motoralterung bei 1050°C für die Dauer von 40 Stunden;
Abgastemperatur 450°C; Abgasmodulation: 1,0 Hz \pm 0,5 A/F (Air/Fuel-Verhältnis)

Bei- spiel	$\lambda = 0,993$				$\lambda = 0,996$				$\lambda = 0,999$				$\lambda = 1,002$				$\lambda = 1,006$			
	CO %	HC %	NO _x %		CO %	HC %	NO _x %		CO %	HC %	NO _x %		CO %	HC %	NO _x %		CO %	HC %	NO _x %	
B4	59,9	81,4	55,4		66,7	81,4	52,3		69,7	81,9	49,4		74,5	81,7	46,6		80,3	81,6	42,9	
B5	71,0	86,6	69,8		80,9	87,1	66,2		86,0	87,5	60,0		88,9	86,9	52,7		93,2	86,7	43,6	

Tabelle 8: Motortest der Katalysatoren von Beispiel 4 (B4) und Beispiel 5 (B5)
nach verschärfter Motoralterung bei 1050°C für die Dauer von 40 Stunden;
Abgastemperatur 450°C; Abgasmodulation: 1,0 Hz \pm 1,0 A/F (Air/Fuel-V-Verhältnis)

Bei- spiel	$\lambda = 0,993$				$\lambda = 0,996$				$\lambda = 0,999$				$\lambda = 1,002$				$\lambda = 1,006$			
	CO %	HC %	NO _x %		CO %	HC %	NO _x %		CO %	HC %	NO _x %		CO %	HC %	NO _x %		CO %	HC %	NO _x %	
B4	40,1	77,0	43,4		42,2	77,2	41,0		44,4	77,4	40,5		45,2	76,6	38,0		45,6	77,3	37,9	
B5	57,2	84,9	55,0		62,2	85,0	51,2		64,4	84,8	47,8		64,8	84,4	45,4		65,2	84,5	44,8	

Patentansprüche

1. Autoabgaskatalysator, enthaltend auf einem inerten Trätkörper eine einschichtige, katalytisch aktive Beschichtung aus
5
a) feinteiligem, stabilisiertem, aktivem Aluminiumoxid,
b) mindestens einer feinteiligen Sauerstoff speichernden Komponente,
c) sowie zusätzlichem, hochdispersem Ceroxid, Zirkonoxid und Bariumoxid und
10 d) als einziges katalytisch aktives Edelmetall Palladium, welches mit allen Komponenten der Beschichtung in engem Kontakt steht.
2. Autoabgaskatalysator nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß aktives Aluminiumoxid, feinteilige Sauerstoff speichernde Komponente, Ceroxid, Zirkonoxid, Bariumoxid und Nickeloxid in einem Massenverhältnis von 100 : 20-100 : 15-40 : 20-40 : 10-30 : 0-10 zueinander stehen.
3. Autoabgaskatalysator nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
20 daß die feinteilige Sauerstoff speichernde Komponente ein Mischoxid aus Cer- und Zirkonoxid mit einem Gehalt an Zirkonoxid von 15 bis 35 Gew.-% Zirkonoxid bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente ist.
4. Autoabgaskatalysator nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
25 daß das Cer/Zirkon-Mischoxid noch mit 1 bis 10 Gew.-% Praseodymoxid modifiziert ist.
5. Autoabgaskatalysator nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
30 daß er als weitere feinteilige, Sauerstoff speichernde Komponente ein zirkonreiches Cer/Zirkon-Mischoxid mit einem Gehalt von 70 bis 90 Gew.-% Zirkon, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente, enthält.
6. Autoabgaskatalysator nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
35 daß die feinteiligen Cer/Zirkon-Mischoxide noch mit jeweils 1 bis 10 Gew.-% Praseodymoxid, bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Mischoxids, modifiziert sind.
7. Autoabgaskatalysator nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
40 daß die feinteilige Sauerstoff speichernde Komponente aus Zirkonoxid besteht, auf dem hochdisperses Ceroxid in einer Menge von 10 bis 30 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente abgeschieden ist.
8. Autoabgaskatalysator nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
45 daß das hochdisperse Ceroxid 1 bis 20 Gew.-% Praseodymoxid bezogen auf Ceroxid enthält.
9. Verfahren zur Herstellung des Autoabgaskatalysators nach einem der vorstehenden Ansprüche durch Beschichten
des inerten Trätkörpers mit einer wäßrigen Beschichtungsdispersion aus feinteiligem Aluminiumoxid, den feinteili-
gen Sauerstoff speichernden Komponenten und gegebenenfalls Nickeloxid sowie löslichen Ceroxid-, Zirkonoxid-
und Bariumoxidvorstufen, Trocknen und erstmaliges Kalzinieren der Beschichtung und anschließendes Imprägnie-
50 ren mit löslichen Vorstufen des Palladiums sowie erneutes Trocknen, abschließendes Kalzinieren und gegebenen-
falls Reduzieren bei 300 bis 500°C in einem Wasserstoff enthaltendem Gasstrom.
10. Verfahren zur Herstellung des Autoabgaskatalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 8, welches die folgenden
Verfahrensstufen aufweist:
55 a) Anfertigen eines Beschichtungspulvers durch Ansetzen einer wäßrigen Dispersion aus feinteiligem Alumi-
niumoxid, den feinteiligen Sauerstoff speichernden Komponenten und gegebenenfalls Nickeloxid sowie lösli-
chem Ceroxid-, Zirkonoxid- und Bariumoxidvorstufen, Entwässern der Dispersion, Trocknen und erstmaliges
Kalzinieren der so erhaltenen Feststoffe,

b) Herstellen einer wäßrigen Beschichtungsdispersion aus dem Beschichtungspulver von Stufe a), Zugabe einer gelösten Vorstufe von Palladium und Beschichten des inerten Trägers mit dieser Dispersion,

c) Trocknen, abschließendes Kalzinieren und gegebenenfalls Reduzieren des Katalysators bei 300 bis 500°C in einem Wasserstoff enthaltendem Gasstrom.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 9 oder 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß das erstmalige Kalzinieren unterbleibt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 10 4977

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP 0 507 590 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) ---		B01D53/94
A	EP 0 337 809 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) ---		B01J23/02
A	US 4 965 243 A (YAMADA TEIJI ET AL) ---		B01J23/58
A	US 4 624 940 A (WAN CHUNG-ZONG ET AL) -----		B01J23/78
			B01J23/63
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B01D B01J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 6.Mai 1998	Prüfer Polesak, H
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EP 0 870 531 A1 (P04C03)